

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-192633

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

B05D 1/26
B01F 17/44

(21)Application number : 04-009356

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 22.01.1992

(72)Inventor : YOSHIDA MAKOTO
SHIMIZU KAZUYUKI
SAKATA KAZUHIKO
TANAKA TAKESHI
NAGAYASU KOICHI

(54) COATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating method capable of obtaining an uniform coating property without a coating fault by adding the specified compd. having a surface orientation property against mixed solvent with the quantity of lowering the surface tension of the mixed solvent and applying the prepared liquid.

CONSTITUTION: The liquid of mixed solvent consisting of at least two kinds of solvents having the differences of surface tension and b.p. and having low surface tension of ≤ 40 dyne/cm is applied by a coating die of slide hopper type, extrusion type or curtain hopper type. At that time, a liquid prepared by adding the compd. having surface orientation property and containing at least one of an alkyl group, an aralkyl group, an aryl group and an alkylaryl group in which at least one hydrogen atom is substituted by a fluorine atom and of which carbon atom number is 1-30 with a quantity of lowering the surface tension by ≥ 0.5 dyne/cm than the surface tension of the mixed solvent into the mixed solvent, is applied as the coating liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3409210

[Date of registration] 20.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-09387

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.05.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-192633

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 1/26	Z	8720-4D		
B 0 1 F 17/44		6345-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-9356

(22)出願日 平成4年(1992)1月22日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 吉田 誠

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 清水 和之

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 坂田 和彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

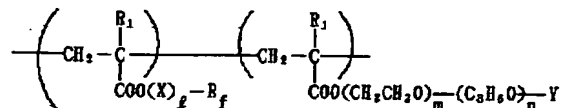
(54)【発明の名称】 塗布方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】均一な塗布性を得る塗布方法の提供。

【構成】 表面張力差及び沸点差のある2種類以上の溶剤からなる40dyne/cm以下の低い表面張力を有する混合溶剤系の液体を塗布する際、混合溶剤に対し表面配向性を有するフッ素系界面活性剤(下記一般式〔I〕で示される繰り返し単位を有する共重合体を含有するもの)を混合溶剤の表面張力よりも0.5dyne/cm以上表面張力を低下させる量を添加して塗布する。

一般式〔I〕

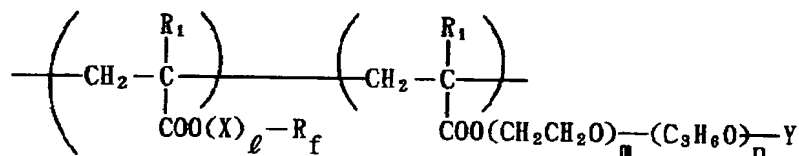


【式中、R₁はH、C1、C1~30のアルキル基、R₂はF置換されたC1~30のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基YはH、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基l:0~4、m:5~50、n:1~20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面張力差及び沸点差のある2種類以上の溶剤からなる40dyne/cm以下の低い表面張力を有する混合溶剤系の液体を、スライドホッパー型、エクストルージョン型あるいはカーテンホッパー型コーティングダイで塗布する際、混合溶剤に対し表面配向性を有する少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～30のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルアリール基の少なくとも1つを含有する化合物 *

一般式〔I〕



【式中、R₁は水素原子、塩素原子または炭素数1～30のアルキル基を表し、R_fは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～30のアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルキルアリール基を表す。】

【請求項4】 塗布液温度及び／又は塗布室（塗布部周辺環境）温度を30℃以下で塗布することを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3記載の塗布方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は溶剤系塗布液の塗布方法に関し、詳しくはビードコーターあるいはカーテンコーターによる塗布方法に関する。

【0002】

【発明の背景】スライドホッパー型あるいはエクストルージョンホッパー型コーターは、高速、薄膜、多層同時塗布が可能であり、その特徴により写真感光材料や磁気記録材料等の塗布装置として広く用いられている。このタイプのコーターは塗布機先端（単にエッジあるいはリップともいう）と走行する可撓性支持体（ウェブともいう）の間にビードと称する塗布液溜まりをつくり、このビードを介して塗布が行われる。

【0003】このようないわゆるビードコーターにおいては、塗布の安定のためにはビードの安定性が非常に大きく影響する。ビードの安定性はリップとウェブとの間隙の設定、環境条件、塗布液物性すなわち粘度、表面張力、特に多層同時塗布の場合は、層間の物性の関係等が大きく影響し、さらに塗布速度が早くなったり、膜厚が薄くなると、ビードの安定が難しくなる。ビードが不安定であると筋故障、尾引き故障、液切れ等の塗布故障が発生する。

【0004】このようなビード安定性向上のために、例えばビードの上下に圧力差を設けるという方法が知られている。具体的にはビード下方に減圧室を設け、ビード

*を、混合溶剤の表面張力よりも0.5dyne/cm以上表面張力を低下させる量を添加して調製した液を塗布液として塗布することを特徴とする塗布方法。

【請求項2】 前記化合物がフッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の塗布方法。

【請求項3】 前記化合物が下記一般式〔I〕で示される繰り返し単位を有する共重合体を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の塗布方法。

【化1】

を下方に引っ張ることにより、ビードの安定性を高める等の対策が行われている。

【0005】しかしながらこれらの対策によっても、非常に低粘度の塗布液例えば10cps以下の有機溶媒を含む表面張力の低い塗布液では、塗布速度がそれ程速くなく、塗布膜厚がそれ程薄くなくとも塗布液がビード以外のリップ部の外にしみ出てきて塗膜や支持体上に落下して尾引き故障や液垂れが発生したり、筋故障がより多く発生したりすることがあった。

【0006】

【発明の目的】上記のような問題に対し、本発明の目的は、表面張力や粘度の低い液体を塗布液として、スライドホッパー型、エクストルージョンコーター型、あるいはカーテンコーター型のコーティングダイで塗布を行う場合でも、尾引き故障、液垂れ故障、筋故障などの塗布故障のない均一な塗布性の得られる塗布方法を提供することにある。

【0007】

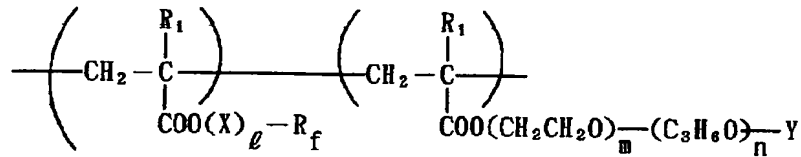
【発明の構成】本発明の上記目的は、表面張力差及び沸点差のある2種類以上の溶剤からなる40dyne/cm以下の低い表面張力を有する混合溶剤系の液体を、スライドホッパー型、エクストルージョン型あるいはカーテンホッパー型コーティングダイで塗布する際、混合溶剤に対し表面配向性を有する少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～30のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルアリール基の少なくとも1つを含有する化合物を、混合溶剤の表面張力よりも0.5dyne/cm以上表面張力を低下させる量を添加して調製した液を塗布液として塗布することを特徴とする塗布方法により達成される。

【0008】尚、前記化合物はフッ素系界面活性剤であり、下記一般式〔I〕で示される繰り返し単位を有する共重合体を含有するものであることが好ましい。

【0009】

【化2】

一般式〔I〕



【0010】〔式中、 R_1 は水素原子、塩素原子または炭素数1～30のアルキル基を表し、 R_f は少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～30のアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基を表す。〕以下、本発明について具体的に説明する。

【0011】有機溶剤系塗布液における上記の問題について本発明者は鋭意検討した結果、以下のようなメカニズムであることが分かった。

【0012】一般にスライドホッパー、エクストルージョンホッパーあるいはカーテンコーターのようなコーターは金属、特にステンレススチールなどで製作されているが、金属は表面エネルギーが大きく、臨界表面張力が高いので有機溶剤のような表面張力が低く、粘度も低い塗布液では金属に対して非常に濡れが良いため、塗布液が濡れ広がってしまう、したがってビードの形成、安定性が充分でなく、塗布液がリップ、あるいはその周辺部にしみだしてしまうことが分かった。このしみだした塗布液がビードを乱して筋故障が発生したり、あるいはしみだした塗布液がビード外で液滴を形成し、これが塗膜や支持体表面に落下して尾引き故障や筋故障が発生したり、支持体両端部の未塗布部に耳汚しが発生することが判明した。

【0013】この液滴形成は、塗布液が表面張力差、沸点差のある2種以上の混合溶剤からなる場合に顕著で、リップ部からしみ出た塗布液からの低沸点成分の溶剤が選択的に蒸発し、高沸点成分の溶剤が残り、この高沸点溶剤の表面張力が相対的に高いと液が収縮して液滴を形成する。液滴は成長してある大きさになると自重で塗膜や支持体の表面に落下して尾引き故障となることが分かった。

【0014】また塗布液のしみだしがより顕著になるとリップの外にも塗布液が回り込んで溜まり、これが塗膜や支持体の表面に落下して液垂れ故障になる。

【0015】図1(a)は、しみだしの1例を示す説明断面図であり、同図(b)は平面図である。同図において、1はエクストルージョンコーティングダイであって、10は塗布液が供給されるスリットである。11はフロントバー、12はバックバーである。矢印方向へ走行するウェブ2とフロントバー及びバックバーの間にビード13が形成され、このビードを介してウェブ上に塗布膜が形成される。この際、塗布液がしみだすと奇麗なビードが形成されず正規のビードの下にしみだし部14ができる。この

しみだし部が大きくなるとウェブに転写して筋故障の原因となったり、液滴となって液垂れ故障が起きてしまうのである。

【0016】このような問題は、ビードコーターのみならずカーテンコーターにおいても発生する。カーテンコーターはビードを形成せずに塗布液がカーテン状に流下し、ウェブに対する衝突力によって、ウェブ上に塗布膜を形成する。この場合にもエクストルージョンタイプの場合とスライドホッパータイプの場合があるが、前者の場合は流下膜が出るスリット出口において、リップ及びリップに続く傾斜面に塗布液のしみだしが発生し、これがスリット出口の液離れを乱して流下膜上に筋故障が発生したり、しみだした塗布液が液滴を形成して流下膜にのっていったりウェブ上に落下して液滴故障や尾引き故障となる。

【0017】スライドホッパー型の場合も傾斜したスライド面先端のくちばし状のリップ部及びその裏側に塗布液のしみだしが発生し、エクストルージョンコーター型と同様な故障が発生する。

【0018】本発明者等はこれらの塗布故障を防止すべく更に検討を続けた結果、以下の知見を得た。

【0019】すなわちこのような塗布液のしみだし現象を防止するには塗布液の表面に配向するフッ素系界面活性剤を添加することが最も有効であることを見いだした。

【0020】一般にフッ素系界面活性剤のフッ素原子のパーフルオロアルキル基等は非常に強い撥水性を示し、これを上に向けて塗布表面に配向するがこれをコーティングダイにながすと塗布時のビードにおいて界面活性剤がリップ表面に配向して撥水作用により塗布液のしみ出しが防止される。界面活性剤を添加した塗布液が自身により固体表面に濡らされない、いわゆる自己疎液性により、しみ出し、濡れ広がりを防ぎ、その結果、筋故障、尾引き故障、液垂れ故障が発生しなくなると推定される。

【0021】上記の塗布液のしみ出し現象は、実際には40dyne/cm以下、特に30dyne/cm以下の塗布液において顕著に発生し、これを防止するフッ素系界面活性剤の添加量は界面活性剤の品種によって異なるが、いずれも塗布液の表面張力を0.5dyne/cm以上低下させる量添加すればしみ出しを防止できることが分かった。

【0022】次に本発明に用いられる一般式〔I〕で表

されるフッ素系界面活性剤について説明する。

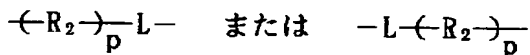
【0023】一般式【I】において、 R_1 としては水素原子、塩素原子又は炭素数1~3のアルキル基（例えばメチル、エチル、フロピル等）が挙げられるが、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0024】 R_f は少なくとも1個の水素原子が弗素原子で置換された炭素数1~30、好ましくは1~20のアルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルキルアリール基を表し、このうちパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロアミル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、p-フルオロフェニル基、p-トリフルオロメチルフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタトリフルオロメチルフェニル基等が好ましい。

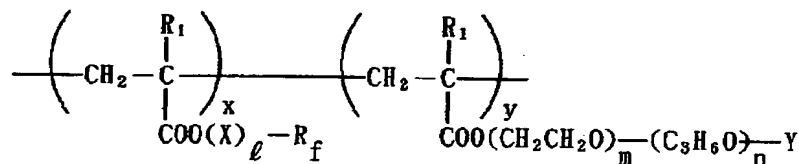
【0025】Xは

【0026】

【化3】



【0027】を表す。ここで R_2 は炭素数1~100のアルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基を表す。Lは-O-、-S-、-N(R_3)-、-CO-、-OCO-、-SCO *
一般式【II】



【0036】式中、 R_1 、 R_f 、X、Y、l、m、nはそれぞれ一般式【I】で説明したものと同義である。

【0037】 $x:y=10:90 \sim 80:20$ （モル%）であり、好ましくは $20:80 \sim 50:50$ である。

* -、-CON(R_3)-、-SO₂-、-N(R_3)SO₂-、-SO₂N(R_3)-、-SO-を表し、pは0又は1を表す。 R_3 は炭素数1~4のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等）を表す。

【0028】lは0又は1~4の整数であり、好ましくは0又は1である。

【0029】mは5~50で好ましくは5~20である。nは0又は1~20の整数であり好ましくは0~10である。

【0030】Yが表す炭素数1~24のアルキル基では炭素数4~18のアルキル基が好ましい。

【0031】Yは例えば水素原子、メチル、エチル、ブチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基等の直鎖又は分岐アルキル基、オレイル基のようなアルケニル基、ベンチルフェニル基、オクチルフェニル基等のアルキルフェニル基等を表す。

【0032】本発明に使用する共重合体の分子量は3,000~200,000であるが、好ましくは5,000以上50,000以下である。

【0033】本発明に使用される共重合体は上記の2つのモノマーを繰り返し単位として有することを必須とするが、本発明の効果を損なわない範囲で、第3のモノマーを含有していてもよい。第3のモノマーとしては例えばアクリル酸アルキルエステル（アルキルの炭素数1~3）、スチレン、エチレン等である。

【0034】本発明で好ましく用いられる共重合体は下記一般式【II】で示される共重合体である。

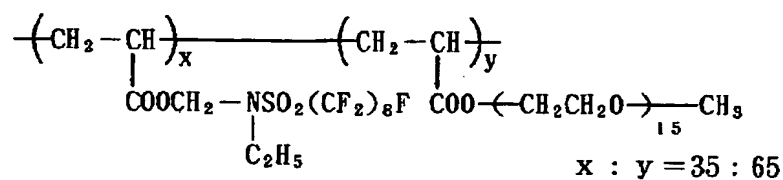
【0035】

【化4】

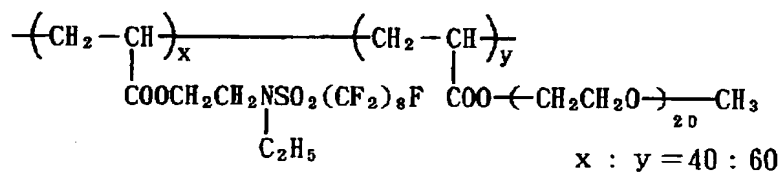
【0038】次に本発明に用いられる共重合体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

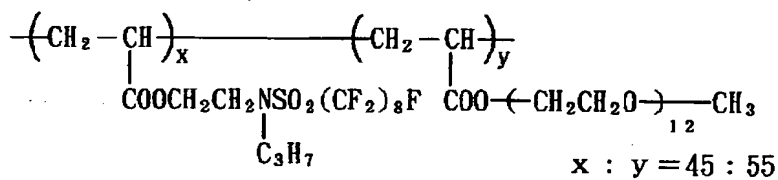
【化5】

I - 1⁷

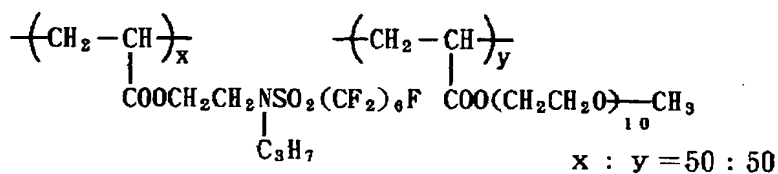
I - 2



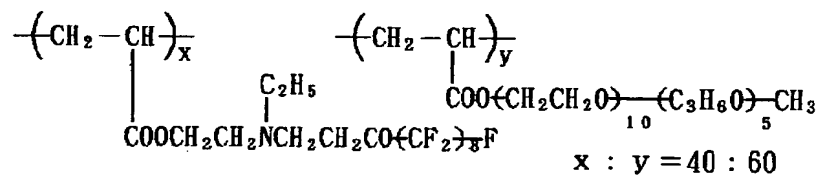
I - 3



I - 4



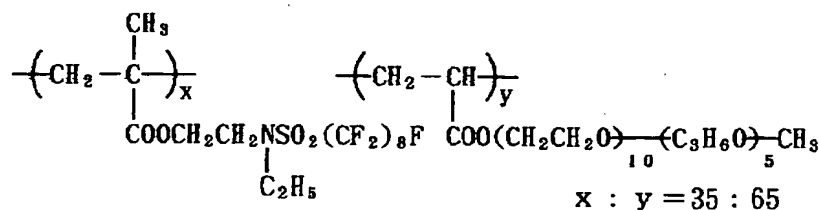
I - 5



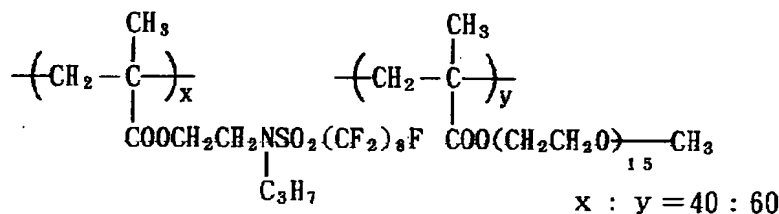
【0040】

【化6】

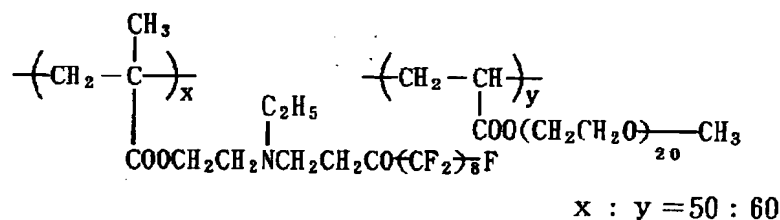
I - 6



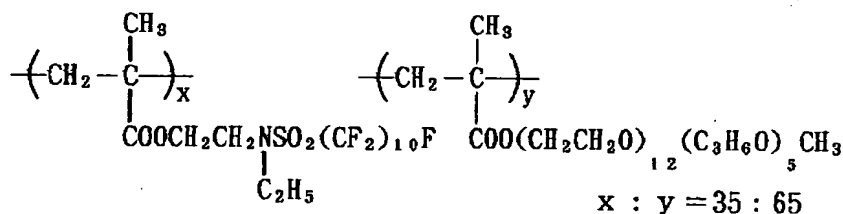
I - 7



I - 8



I - 9



【0041】尚、本発明においては上記共重合体に限らずフッ化炭素基を有し塗布液とする混合溶媒に対し、表面配向性のある界面活性剤を使用することができる。

【0042】また使用する混合溶媒によって水溶性あるいは油溶性の界面活性剤を選択でき、使用溶媒の溶解能により決まるが、一般的には相対的に表面張力の低い方の溶媒に対し、溶解性の高いものを使用することが望ましい。

【0043】本発明で使用され、特に効果が認められるフッ素系界面活性剤としては、米国3M社のフロラードFC-430、FC-431、旭硝子〔株〕のサーフロンS-381、S-382、大日本〔株〕のメガファックF-177等の商品名で市販されているものが挙げられる。本発明における塗布液に使用する溶媒は特に限定されないが、例えばアセト

ン、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルグリコール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等およびこれらと水との組合せ、またはこれらの一部の組合せ等が挙げられる。

【0044】本発明でいう高沸点成分または低沸点成分および高表面張力成分または低表面張力成分とは、前記溶媒を使用した混合溶媒の各溶媒成分を相対的に比較して表現したものである。

【0045】一般に有機溶媒系においては沸点が100°C以上のものを高沸点溶剤、表面張力が28~30dyne/cm以下のものを低表面張力溶剤として取り扱うこともでき

【0046】本発明を実施するに当たっては塗布液温度及び／又は塗布部周辺環境温度を30℃以下、好ましくは25℃以下に維持して塗布を行うことが好ましい。

【0047】30℃以上の場合には塗布液粘度及び表面張力の低下によるリップへの塗布液のしみだしが増大したり、低沸点溶媒の蒸気圧上昇による蒸発速度の増大により液滴の形成が顕著になって塗布故障が著しく増加することが判明した。

【0048】これらの塗布液は、具体的には写真用感光材料層特に写真用下引層、印刷平版用感光材料、磁気記録材料及び磁気記録材料用の下引層またはバックコート*

(塗布液組成)

組 成

アセトン
メタノール
N,N-ジメチルホルムアミド
ポリメチルメタクリレート

この塗布液(比較例)の表面張力は27.2dyne/cm、粘度は1.7cpであった。

【0052】これに対し米国3M社製のフッ素系界面活性剤FC-431を上記塗布液に対し、表面張力が26.7dyne/cmになるように、即ち塗布液の表面張力が0.5dyne/cm低

試料	表面張力 (dyne/cm)	筋故障 (本)
本発明	26.7	0
比 較	27.2	2～3

この結果から、本発明の塗布方法により安定な塗布ができることが分かった。

【0054】実施例2

エクストルジョンホッパー型コーティングダイを用いて、厚さ120μm、幅1000mmのトリアセチルセルロースウェブに下記組成の塗布液を70m/minの塗布速度で、ビード部にかかる減圧度を-30mmHgとして30ml/m²の塗布を行ったところ、各々塗布m²当たり筋故障が5本、尾引故障が10個発生し、均一安定な塗布が出来なかった。

【0055】

組成	重量部
アセトン	55
イソプロパノール	25
トルエン	20
ジアセチルセルロース	0.5

この塗布液の表面張力を測定したところ24.4dyne/cmであった。

【0056】これに対し、旭硝子〔株〕製のフッ素系界面活性剤S-382を上記塗布液に対し表面張力が23.2dyne/cmになるように、即ち塗布液の表面張力が1.2dyne/cm低下する濃度で添加調整した。塗布速度以外は上記と同様の塗布条件で塗布を行ったところ塗布速度120m/minまで

* 液、電子写真感光材料用塗布液などがある。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明の効果を例証する。

【0050】実施例1

エクストルジョンホッパー型コーティングダイを用いて、厚さ100μm、幅300mmのポリエチレンテレフタレートウェブにコロナ放電による表面処理を行い、下記組成の塗布液を50m/minの速度で塗布を行った。

【0051】

重量部 BP(℃) 表面張力(dyne/cm)

50	56.2	23.7
25	64.5	22.5
20	149.6	36.8
5		

※下するように調整した塗布液(本発明)を上記と同じ塗布条件で塗布を行い、下記の結果を得た。尚、それぞれの故障発生数はm²当たりの数で示した。

【0053】

尾引故障 (個)	液垂れ故障 (個)
0	0
10～20	1～2

筋故障が発生せず均一安定な高速塗布が可能であった。

【0057】

【発明の効果】本発明により、表面張力や粘度の低い液体を塗布液として、スライドホッパー型、エクストルジョンコーター型、あるいはカーテンコーター型のコーティングダイで塗布を行う場合でも、尾引き故障、液垂れ故障、筋故障などの塗布故障のない均一な塗布性の得られる塗布方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) エクストルジョンコーティングダイにおけるしみだしの説明断面図。

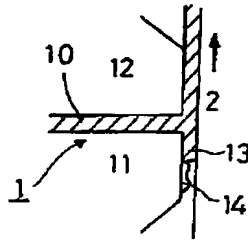
(b) エクストルジョンコーティングダイにおけるしみだしの説明平面図。

【符号の説明】

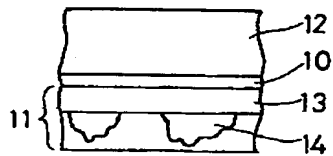
- 1 エクストルジョンコーティングダイ
- 2 ウェブ
- 10 スリット
- 11 フロントバー
- 12 バックバー
- 13 ビード
- 14 しみだし部

【図1】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 田中 武志
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 永安 浩一
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

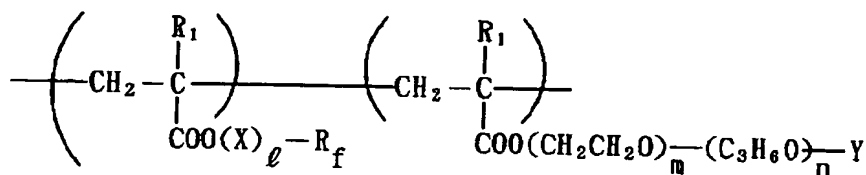
[Claim 1] The liquid of the partially aromatic solvent system which has the low surface tension of 40 or less dyne/cm which consists of two or more kinds of solvents with a surface tension difference and a boiling point difference When applying with a slide hopper mold, an extrusion die, or a curtain hopper mold coating die, The alkyl group of the carbon numbers 1-30 by which at least one hydrogen atom which has surface orientation nature to a partially aromatic solvent was permuted by the fluorine atom, The method of application characterized by applying the liquid which added and prepared the amount in which the compound containing at least one of an aralkyl radical, an aryl group, and the alkyl aryl radicals reduces 0.5 or more dyne/cm surface tension rather than the surface tension of a partially aromatic solvent as coating liquid.

[Claim 2] The method of application according to claim 1 characterized by said compound being a fluorochemical surfactant.

[Claim 3] The method of application according to claim 1 characterized by being a thing containing the copolymer which has the repeat unit said compound is indicated to be by the following general formula [I].

[Formula 1]

一般式 [I]



[-- R1 expresses the alkyl group of a hydrogen atom, a chlorine atom, or carbon numbers 1-30 among a formula, and Rf expresses the alkyl group, the aralkyl radical, aryl group, or alkyl aryl radical of the carbon numbers 1-30 by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom.]

[Claim 4] The method of application according to claim 1, 2, or 3 characterized by applying coating liquid temperature and/or spreading room (spreading section circumference environment) temperature below 30 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the method of application by the bead coating machine or the curtain coating machine in detail about the method of application of solvent system coating liquid.

[0002]

[Background of the Invention] A high speed, a thin film, and multilayer coincidence spreading are possible for a slide hopper mold or an extrusion hopper mold coating machine, and it is widely used as coaters, such as photosensitive material and a magnetic-recording ingredient, according to the description. This type of coating machine builds the spreading liquid reservoir called a bead between a spreading initiative edge (it is also only called an edge or a lip) and the flexible base material (it is also called a web) it runs, and spreading is performed through this bead.

[0003] In such so-called bead coating machine, the stability of a bead influences very greatly for stability of spreading. In a setup of the gap of a lip and a web, an environmental condition, coating liquid physical properties, i.e., viscosity, surface tension, especially multilayer coincidence spreading, as for the stability of a bead, the stability of a bead will become difficult, if the relation of the physical properties between layers etc. influences greatly, a spreading rate becomes early further or thickness becomes thin. Spreading failure of muscle failure, tailing failure, a liquid piece, etc. occurs that a bead is unstable.

[0004] The sake [on such a bead stable disposition], the approach of a bead of preparing differential pressure up and down is learned. A cure, such as raising the stability of a bead, is performed by specifically establishing a decompression chamber in a bead lower part, and pulling a bead caudad.

[0005] However, also with these cures, with coating liquid with the low surface tension which contains the coating liquid of hypoviscosity, for example, an organic solvent 10cps or less, very much, so quickly [a spreading rate], even if spreading thickness was not so thin, coating liquid oozed besides the lip sections other than a bead, and fell on the paint film or the base material, tailing failure and a liquid lappet might be generated and muscle failure might occur more mostly.

[0006]

[Objects of the Invention] Even when the purpose of this invention uses a liquid with low surface tension and viscosity as coating liquid to the above problems and it applies with the coating die of a slide hopper mold, an extrusion coating-machine mold, or a curtain coating-machine mold, it is in offering the method of application from which uniform spreading nature without spreading failures, such as tailing failure, liquid lappet failure, and muscle failure, is obtained.

[0007]

[Elements of the Invention] The above-mentioned purpose of this invention the liquid of the partially aromatic solvent system which has the low surface tension of 40 or less dyne/cm which consists of two or more kinds of solvents with a surface tension difference and a boiling point difference When applying with a slide hopper mold, an extrusion die, or a curtain hopper mold coating die, The alkyl group of the carbon numbers 1-30 by which at least one hydrogen atom which has surface orientation nature to a partially aromatic solvent was permuted by the fluorine atom, It is attained by the method of application characterized by applying the liquid which added and prepared the amount in which the compound containing at least one of an aralkyl radical, an aryl group, and the alkyl aryl

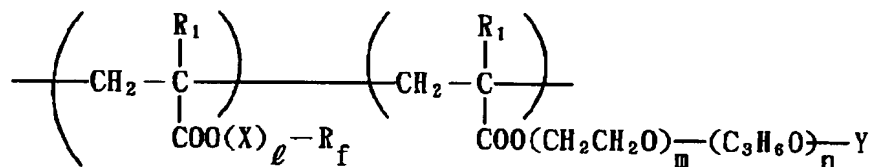
radicals reduces 0.5 or more dyne/cm surface tension rather than the surface tension of a partially aromatic solvent as coating liquid.

[0008] In addition, said compound is a fluorochemical surfactant and it is desirable that it is a thing containing the copolymer which has the repeat unit shown by the following general formula [I].

[0009]

[Formula 2]

一般式 [I]



[0010] [-- R1 expresses the alkyl group of a hydrogen atom, a chlorine atom, or carbon numbers 1-30 among a formula, and Rf expresses the alkyl group, aryl group, or alkyl aryl radical of the carbon numbers 1-30 by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom.] Hereafter, this invention is explained concretely.

[0011] As a result of this invention person's examining wholeheartedly the above-mentioned problem in organic solvent system coating liquid, it turned out that they are the following mechanisms.

[0012] Although a coating machine like a slide hopper, an extrusion hopper, or a curtain coating machine was generally manufactured by the metal, especially stainless steel, etc., surface energy of the metal was large, since critical surface tension was high, surface tension like an organic solvent was low, and therefore coating liquid was damp to the metal since **** was very good, and it spread, with coating liquid also with low viscosity, it turned out that formation of a bead and stability are not made enough but coating liquid oozes out to a lip or its periphery. Muscle failure was generated, or the coating liquid which this coating liquid that oozed out disturbed the bead, and oozed out formed the drop out of the bead, this fell to the paint film or the support surface, tailing failure and muscle failure were generated and it became clear that ***** was generated in the uncoated portion of base material both ends.

[0013] When coating liquid consists of two or more sorts of partially aromatic solvents with a surface tension difference and a boiling point difference, it is remarkable, and the solvent of the low-boiling point component from the coating liquid which oozed from the lip section evaporates alternatively, the solvent of a high-boiling point component remains, if this drop formation has the relatively high surface tension of this high boiler, liquid will contract and it will form a drop. When the drop became the magnitude it has grown up to be, it turned out that it falls on the front face of a paint film or a base material by self-weight, and becomes tailing failure.

[0014] Moreover, if the stain broth of coating liquid becomes more remarkable, also out of a lip, coating liquid will turn and will collect, and this falls on the front face of a paint film or a base material, and becomes liquid lappet failure.

[0015] Drawing 1 (a) is the explanation sectional view showing one example of a stain broth, and this drawing (b) is a top view. In this drawing, 1 is an EKUSUTORUJON coating die and 10 is a slit to which coating liquid is supplied. 11 is a front bar and 12 is a back bar. A bead 13 is formed between the web 2 it runs in the direction of an arrow head, a front bar, and a back bar, and the spreading film is formed on a web through this bead. Under the present circumstances, if coating liquid oozes out, a beautiful bead will not be formed, but it will ooze out under the bead of normal, and the section 14 will be made. It is this stain, and if the section becomes large, it imprints to a web, and it will become the cause of muscle failure, or it will become a drop and liquid lappet failure will break out.

[0016] Such a problem is generated also not only in a bead coating machine but in a curtain coating machine. Coating liquid flows down in the shape of a curtain, without forming a bead, and a curtain coating machine forms the spreading film on a web according to the collision force over a web. Also in this case, the coating liquid which the stain broth of coating liquid occurred in the inclined plane

which follows a lip and a lip at the slit outlet in which the flowing-down film appears in the case of the former although there is a case of an EKUSUTORUJON type case and slide hopper type, and this disturbed the liquid detached building of a slit outlet, and generated muscle failure on the flowing-down film, or oozed out forms a drop, and the flowing-down film is taken, or it falls on a web, and it becomes with drop failure and tailing failure.

[0017] The stain broth of coating liquid occurs on the lip section of the shape of a beak at the tip of a slide side where it inclined also in the slide hopper mold, and its background, and the same failure as an EKUSUTORUJON coating-machine mold occurs.

[0018] this invention person etc. acquired the following knowledge, as a result of continuing examination further that these spreading failures should be prevented.

[0019] That is, it found out that it was most effective to add the fluorochemical surfactant which is the stain of such coating liquid and carries out orientation on the surface of coating liquid for preventing a phenomenon.

[0020] Generally, although the perfluoroalkyl radical of the fluorine atom of a fluorochemical surfactant etc. shows very strong water repellence, turns this upwards and it carries out orientation to a spreading front face, in the bead at the time of ***** and spreading, a surfactant carries out orientation of this to a coating die on a lip front face, and the exudation of coating liquid is prevented according to a water-repellent operation. It is presumed that it oozed out and gets wet, and breadth is prevented, consequently muscle failure, tailing failure, and liquid lappet failure stop occurring by the so-called self-lyophobic from which the coating liquid which added the surfactant is not soaked in a solid-state front face by self.

[0021] Although the addition of the fluorochemical surfactant which generates the exudation phenomenon of the above-mentioned coating liquid notably in the coating liquid of 30 or less dyne/cm especially in fact, and prevents 40 or less dyne/cm of this changed with forms of a surfactant, when carrying out amount addition, it turned out [for which all reduce the surface tension of coating liquid by 0.5 or more dyne/cm] that can prevent exudation.

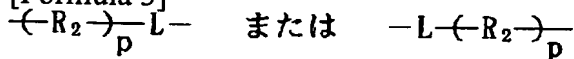
[0022] Next, the fluorochemical surfactant expressed with the general formula [I] used for this invention is explained.

[0023] In a general formula [I], although the alkyl groups (for example, methyl, ethyl, FUROPIRU, etc.) of a hydrogen atom, a chlorine atom, or carbon numbers 1-3 are mentioned as R1, a hydrogen atom or a methyl group is desirable.

[0024] the carbon numbers 1-30 by which, as for Rf, at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom -- desirable -- the alkyl group of 1-20 -- An aralkyl radical, an aryl group, or an alkyl aryl radical is expressed. Among these, a perfluoro methyl group, A perfluoro ethyl group, a perfluoro propyl group, a perfluoro hexyl group, A perfluoro octyl radical, 2, 2 and 3, a 3-tetra-FUROORO propyl group, A 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-octafluoro amyl group, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 and 7, and 7-dodeca fluoro heptyl radical, 2, 2, and 2-trifluoro ethyl group, 2, 2, 3, 3, 4 and 4, 4-heptafluoro butyl, A 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro-2-propyl group, 1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl group, 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro-2-hydroxyethyl radical, p-fluoro phenyl group, p-trifluoro methylphenyl radical, 2, 3, 4 and 5, and 6-PENTA trifluoro methylphenyl radical etc. is desirable.

[0025] X is [0026].

[Formula 3]



[0027] *****. R2 expresses the alkylene group, arylene radical, or alkylene group of carbon numbers 1-100 here. L expresses -O-, -S-, -N(R3)-, -CO-, -OCO-, -SCO-, -CON(R3)-, -SO2-, -N(R3)SO2-, -SO2N(R3)-, and -SO-, and p expresses 0 or 1. R3 expresses the alkyl groups (for example, methyl, ethyl, propyl, butyl, etc.) of carbon numbers 1-4.

[0028] l is the integer of 0, or 1-4, and is 0 or 1 preferably.

[0029] m is 5-20 preferably in 5-50. n is the integer of 0, or 1-20, and is 0-10 preferably.

[0030] In the alkyl group of the carbon numbers 1-24 which Y expresses, the alkyl group of carbon numbers 4-18 is desirable.

[0031] Y expresses alkylphenyl radicals, such as straight chains, such as a hydrogen atom, methyl,

ethyl, butyl, dodecyl, tetradecyl, and a hexadecyl radical, or a branching alkyl group, an alkenyl radical like an oleyl radical, a pentyl phenyl group, and an octyl phenyl group, etc.

[0032] Although the molecular weight of the copolymer used for this invention is 3,000-200,000, it is 50,000 or less [5,000 or more] preferably.

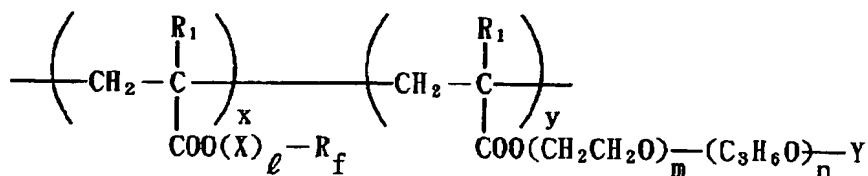
[0033] Although it makes it indispensable for the copolymer used for this invention to repeat the two above-mentioned comonomers, and to have them as a unit, the 3rd comonomer may be contained in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As the 3rd comonomer, they are for example, acrylic-acid alkyl ester (carbon numbers 1-3 of alkyl), styrene, ethylene, etc.

[0034] The copolymer preferably used by this invention is a copolymer shown by the following general formula [II].

[0035]

[Formula 4]

一般式 [II]



[0036] R₁, R_f, X, Y, l, m, and n are synonymous with what was explained by the general formula [I] respectively among a formula.

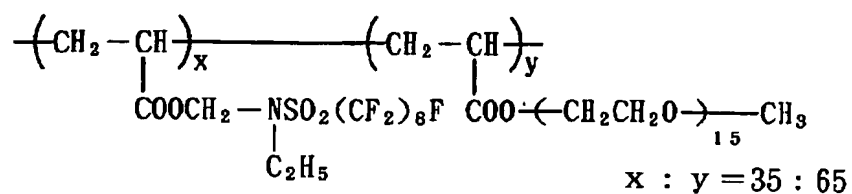
[0037] It is x:y=10:90-80:20 (mol %) and is 20:80-50:50 preferably.

[0038] Next, although the example of the copolymer used for this invention is shown, this invention is not limited to these.

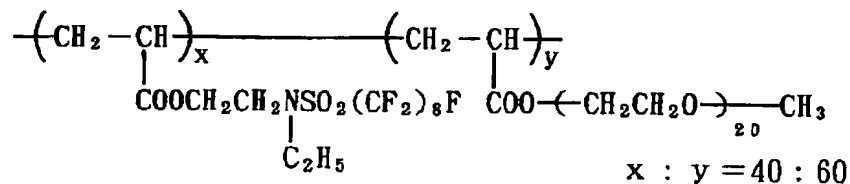
[0039]

[Formula 5]

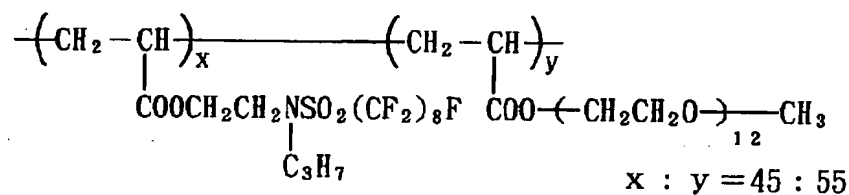
I - 1



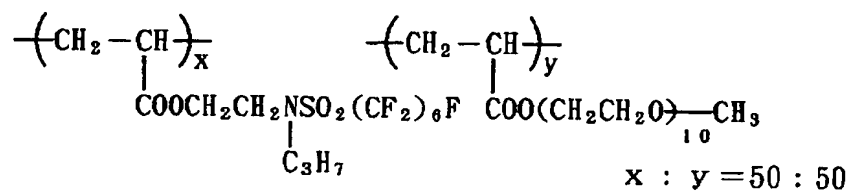
I - 2



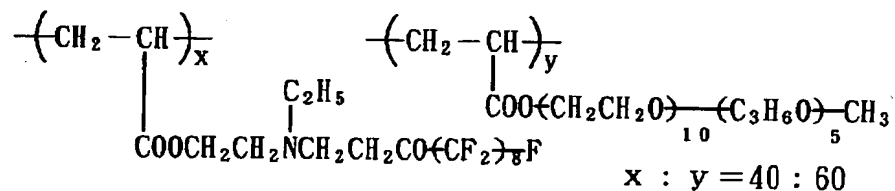
I - 3



I - 4



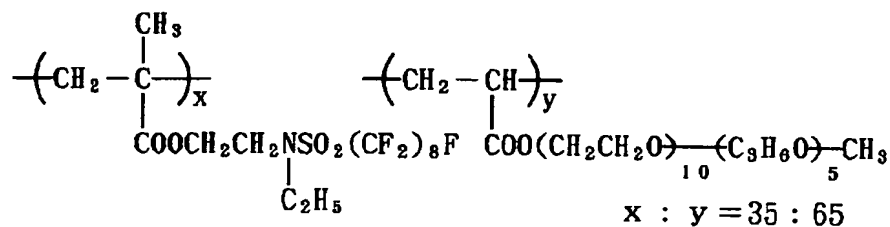
I - 5



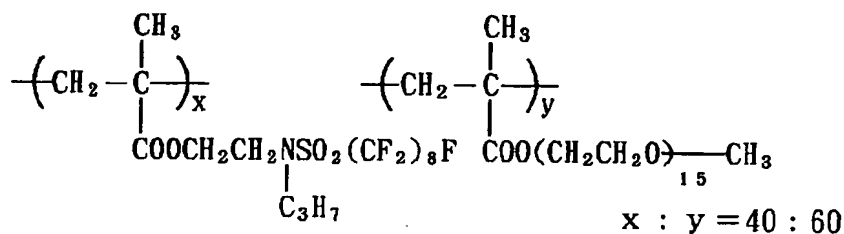
[0040]

[Formula 6]

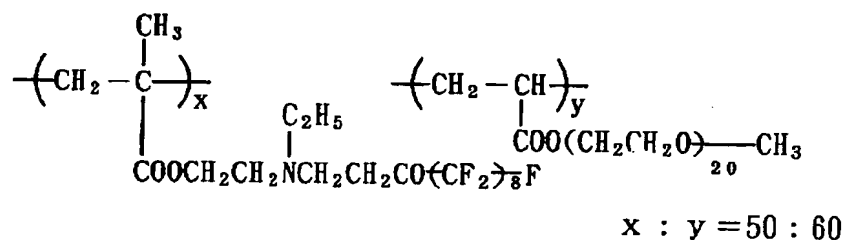
I - 6



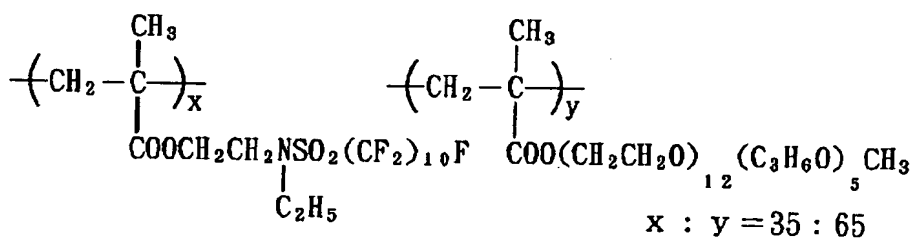
I - 7



I - 8



I - 9



[0041] In addition, a surfactant with surface orientation nature can be used to the mixed solvent which has not only the above-mentioned copolymer but a carbon fluoride radical in this invention, and is used as coating liquid.

[0042] Moreover, although the surfactant of water-soluble or oil solubility can be chosen with the mixed solvent to be used and it is decided by dissolution ability of a use solvent, it is desirable to use a soluble high thing to a solvent with lower surface tension relatively generally.

[0043] as the fluorochemical surfactant with which it is used by this invention and especially effectiveness is accepted -- Fluorad FC-430 [U.S. 3M company], FC-431, and Asahi Glass -- [stock] Sir chlorofluorocarbon S-381, S-382, and great Japan -- what is marketed by the trade name of [stock] megger fuck F-177 grade is mentioned. Although especially the solvent used for the coating liquid in this invention is not limited, the combination of these and water, such as an acetone, a methanol, ethanol, a butanol, methyl glycol, isopropanol, a methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, a cyclohexanone, toluene, a cyclohexane, ethyl acetate, ethylcellosolve, and methyl cellosolve, or a part of these combination are mentioned, for example.

[0044] Each solvent component of the mixed solvent which used said solvent is compared relatively,

and is expressed as the high-boiling point component or the low-boiling point component and high surface tension component, or low surface tension component as used in the field of this invention. [0045] Generally, in an organic solvent system, the boiling point can also deal with a thing 100 degrees C or more, and a high boiler and surface tension can also deal with the thing of 28-30 or less dyne/cm as a low surface tension solvent.

[0046] In carrying out this invention, it is desirable to apply by maintaining preferably coating liquid temperature and/or 30 degrees C or less of spreading section circumference environmental temperature at 25 degrees C or less.

[0047] In the case of 30 degrees C or more, the stain broth of the coating liquid to the lip by the fall of coating liquid viscosity and surface tension increased, and it became clear that formation of a drop became remarkable according to increase of the vapor rate by vapor pressure rise of a low-boiling point solvent, and spreading failure increased remarkably.

[0048] These coating liquid specifically has the undercoating layer for the sensitive-material layer for photographs especially the undercoating layer for photographs, the sensitive material for the printing Taira versions, a magnetic-recording ingredient, and magnetic-recording ingredients or back coat liquid, coating liquid for electrophotography sensitive material, etc.

[0049]

[Example] Hereafter, an example illustrates the effectiveness of this invention.

[0050] Using the example 1 extrusion hopper mold coating die, surface treatment by corona discharge was performed to the web of polyethylene terephthalate with 100 micrometers [in thickness], and a width of face of 300mm, and the coating liquid of the following presentation was applied to it at the rate of 50 m/min.

[0051]

(Coating liquid presentation) Group ** Weight section BP (degree C) Surface tension (dyne/cm) An acetone 50 56.2 23.7 A methanol 25 64.5 22.5 N.N-dimethylformamide 20 149.6 36.8 Polymethylmethacrylate 5 -- the surface tension of this coating liquid (example of a comparison) was 27.2 dynes/cm, and viscosity was 1.7cp.

[0052] On the other hand, the coating liquid (this invention) which adjusted fluorochemical surfactant FC-431 by U.S. 3M company so that surface tension might become 26.7 dyne/cm to the above-mentioned coating liquid, namely, so that the surface tension of coating liquid might carry out a 0.5 dyne/cm fall was applied on the same spreading conditions as the above, and the following result was obtained. In addition, the number per m2 showed each failure occurrences.

[0053]

sample [] -- 10-20 1-2 -- this result showed that stable spreading could be performed by the method of application of this invention. Surface tension Muscle failure Tailing failure Liquid lappet failure (dyne/cm) (book) (individual) (individual) This invention 26.7 0 0 0 Ratio ** 27.2 2-3

[0054] the place which applied 30 ml/m2 using the example 2 EKUSUTORUJON hopper mold coating die by setting to -30mmaq whenever [reduced pressure / which is applied to a triacetyl cellulose web with 120 micrometers / in thickness /, and a width of face of 1000mm at the spreading rate of 70 m/min in the coating liquid of the following presentation at a toe of bead] -- per each spreading m2 -- muscle failure -- 5 and tailing failure -- ten pieces -- generating -- homogeneity -- stable spreading was not completed.

[0055]

presentation Weight section acetone 55 isopropanol 25 toluene 20 diacetyl cellulose 0.5 -- it was 24.4 dyne/cm when the surface tension of this coating liquid was measured.

[0056] On the other hand, the surface tension of coating liquid carried out addition adjustment of the fluorochemical surfactant S-382 made from the Asahi Glass [stock] by the concentration which carries out a 1.2 dyne/cm fall so that surface tension might become 23.2 dyne/cm to the above-mentioned coating liquid. Except the spreading rate, when applied on the same spreading conditions as the above, muscle failure did not occur to spreading rate 120 m/min, but uniform stable high-speed spreading was possible.

[0057]

[Effect of the Invention] Even when applying by this invention with the coating die of a slide hopper mold, an extrusion coating-machine mold, or a curtain coating-machine mold by using a liquid with

low surface tension and viscosity as coating liquid, the method of application from which uniform spreading nature without spreading failures, such as tailing failure, liquid lappet failure, and muscle failure, is obtained was able to be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) The explanation sectional view of the stain broth in an EKUSUTORUJON coating die.

(b) The explanation top view of the stain broth in an EKUSUTORUJON coating die.

[Description of Notations]

1 EKUSUTORUJON Coating Die

2 Web

10 Slit

11 Front Bar

12 Back Bar

13 Bead

14 It is Stain and Section.

[Translation done.]

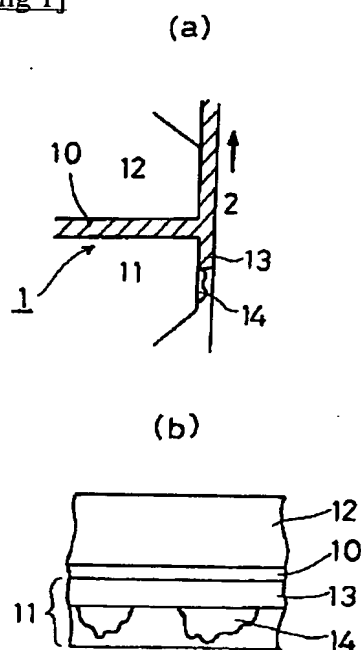
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]